

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication

number:

1020000046588 A

(43) Date of publication of application:

25.07.2000

(21) Application number: 1019980063275

(71) Applicant:

NESS CO., LTD.

(22) Date of filing: 31.12.1998

(72) Inventor:

KIM, YEONG GYU
LEE, JAE GYEONG

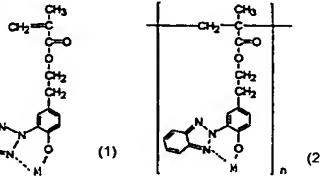
(51) Int. Cl

C07F 19/00

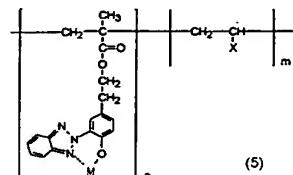
(54) POLYMER METAL COMPLEX AVAILABLE AS LUMINESCENCE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: Polymer metal complexes available as luminescence materials are provided, which have excellent luminescence efficiency and form stable luminescence layers.



CONSTITUTION: A homopolymer metal complex of formula (2) (wherein, M represents metal of 1 to 4 valence) is produced by the following steps of: dissolving monomer 2-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenyl]ethyl metacrylate (BTHPEMA) and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) in toluene and carrying out radical polymerization reaction at 50 to 90°C for 4 to 48 hours; eliminating the toluene completely from the reaction solution by using rotatory evaporator in order to obtain a polymer P-BTHPEMA; dissolving the obtained P-BTHPEMA in organic solvent such as chloroform, N-methylpyrrolidine (NMP) and dimethylformaldehyde and adding metal hydride or halide of same moles as a repeating unit of polymer, and then reacting it at 25 to 100°C for 30 min to 24 hours; and then eliminating solvent from polymer solution after reaction to obtain polymer metal complex in the form of green powder. A copolymer metal complex of formula (5) (wherein, X represents aromatic or aliphatic residual) is obtained by copolymerization reaction of BTHPEMA with a vinyl or an acryl. A crosslinked polymer metal complex is obtained by reacting formula (1) with divinyl derivatives of 4 functionalities.



COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 8111-036-999
 SERIAL NUMBER: 10/699,119
 REFERENCE: B01

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁶
007F 19/00(11) 공개번호 특 2000-0046588
(43) 공개일자 2000년 07월 25일

(21) 출원번호	10-1998-0063275
(22) 출원일자	1998년 12월 31일
(71) 출원인	주식회사 네스 김선욱 경기도 수원시 팔달구 원천동 29-5
(72) 발명자	김영규 부산광역시 사상구 주례2동 10-21번지 반도보라메마드타운 102-902 이재경 경기도 성남시 분당구 서현동 308번지 흐자촌대우아파트 610-203
(74) 대리인	오규환, 장성구

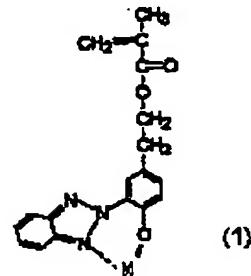
실사경구 : 없음

(54) 발광물질로 사용가능한 고분자 금속 척체

요약

본 발명은 발광물질로 사용가능한 고분자 금속 척체에 관한 것으로, 하기 일반식 1의 금속 척체로부터 유도된 반복단위를 포함하는, 단독증합, 공중합 또는 가교결합된 고분자 금속 척체는 발광효율이 우수하면서도 안정한 발광을 형성할 수 있다:

표 1



상기 식에서, M은 1가 내지 4가의 금속이다.

도 1

도 2

명세서

도 1의 조밀한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 박막의 흡수 스펙트럼이고,

도 2 및 3은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 박막의 광발광 스펙트럼(여기파장: 355nm)이다.

도 1의 상세한 설명

도 1의 특징

도 1이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광물질로 사용가능한 고분자 금속 척체에 관한 것으로, 구체적으로는 발광효율이 우수하면서

도 안정한 발광층을 형성할 수 있는, 단독증합, 공중합, 또는 가교결합된 고분자 금속 척체에 관한 것이다.

증례에는 녹색 발광을 하는 고분자 발광물질로서 대부분 폴리(파라-p-페닐렌 비닐렌)(PPV) 유도체가 사용되었다(문헌[Nature, 347, 539(1990)]; 및 [IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1258(1997)] 참조). 그러나, 이 PPV 유도체는 쉽게 산화되어 발광특성이 저하하는 경향이 있어, 새로운 고분자 발광물질 개발의 필요성이 대두되었다.

이에 본 발명자들은 단독증합, 공중합, 또는 가교결합된 고분자 금속 척체가 발광효율이 우수하면서도 안정한 발광층을 형성할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

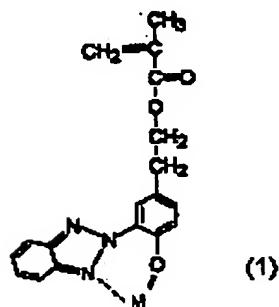
발명이 이루고자 하는 기술적 경지

본 발명은 발광물질로 사용가능한 단독증합, 공중합, 또는 가교결합된 고분자 금속 척체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 하기 일반식 1의 금속 척체로부터 유도된 반복단위를 포함하는, 단독증합, 공중합 또는 가교결합된 고분자 금속 척체를 제공한다:

화학식 1



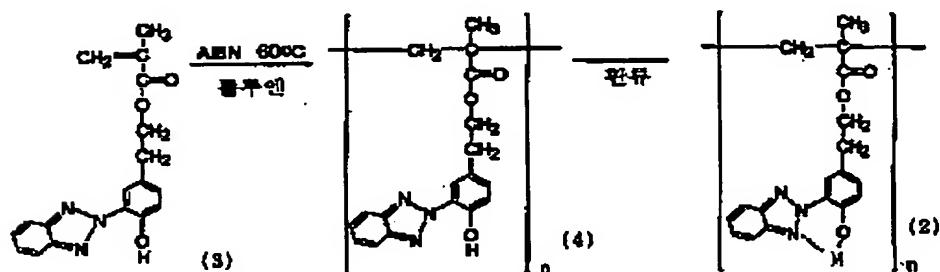
상기 식에서, M은 1가 내지 4가의 금속이다.

미하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

바람직하게는, 상기 일반식 1의 금속 척체에 있어서 M은 리튬, 마연, 칼슘, 마그네슘, 니켈, 알루미늄, 치르코늄, 규소 또는 티탄이다.

본 발명의 한 태양에 따르면, 하기 일반식 2의 반복단위를 갖는 단독증합체가 제공된다. 본 발명에 따른 하기 일반식 2의 화합물을, 하기 반응식 1에 도시한 바와 같이, 하기 일반식 3의 2-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트(BTHPEMA)를 라디칼 중합하여 제조된 하기 일반식 4의 반복 단위를 갖는 폴리(2-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트)(P-BTHPEMA)를 금속의 수산화를 또는 할로겐화물과 반응시켜 제조할 수 있다:

화학식 1



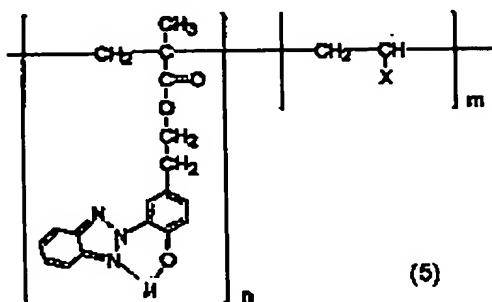
상기 식에서, M은 상기한 바와 같다.

상기 반응식 1로부터 알 수 있듯이, 단량체 BTHPEMA(일반식 3의 화합물)를 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)과 함께 톨루엔에 첨가하여 용해시키고, 50 내지 90°C에서 4 내지 48시간동안 라디칼 중합반응을 수행한다. 상온에서는 BTHPEMA가 녹지 않으나 온도가 증가하면 반응용액은 투명하게 된다. 이어서, 회전 증발기를 사용하여 반응용액으로부터 톨루엔을 완전히 제거하여 고분자 P-BTHPEMA(일반식 4의

화합물)를 수득한다. 수득된 P-BTHPEMA(일반식 4의 화합물)를 클로로포름, N-메틸피롤리딘(NMP) 및 디에틸포름아미드(DMF)와 같은 유기용매에 녹인 후 고분자의 반복단위와 같은 물수의 금속의 수산화물 또는 할로겐화물을 첨가하여 25 내지 100°C에서 30분 내지 24시간동안 반응시킨다. 이때, 금속의 결합으로 인해 용해도가 조금씩 저하되므로 반응온도를 50°C 이상으로 유지해야 하며, 용매의 종류에 따라 최종 생성물의 말랑강도가 변한다. 반응이 완료된 고분자 용액의 용매를 회전 증발기를 사용하여 제거함으로써 녹색 분말의 고분자 금속 척체를 제조할 수 있다.

본 발명에 따르면, 하기 일반식 5의 반복단위를 갖는, 금속 척체와 비닐계 또는 아크릴계 단량체가 공중합된 고분자 금속 척체가 제공된다:

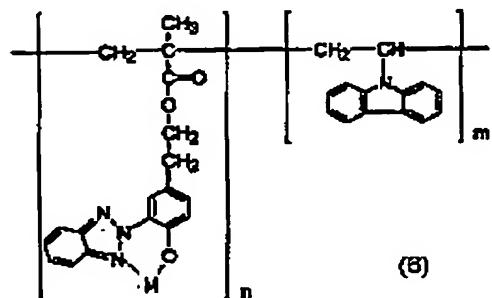
화학식 2



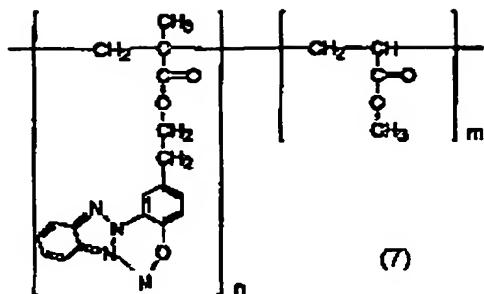
상기 식에서, X는 방향족 또는 지방족 잔기를 나타내고, m은 상기한 바와 같다.

또한, 상기 일반식 5의 공중합된 금속 척체는 일반식 3의 BTHPEMA의 라디칼 중합시 라디칼 중합이 가능한 비닐계 또는 아크릴계 단량체를 첨가하여 공중합시킨 후, 상기 일반식 2의 단독중합체 제조시와 동일한 공정을 수행함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 비닐 카바콜 및 메틸아크릴레이트를 각각 공단량체로 사용하여 하기 일반식 6 및 7의 공중합체를 제조할 수 있다:

화학식 3



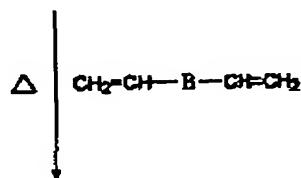
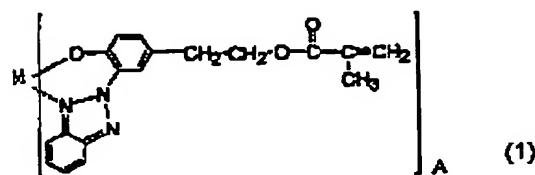
화학식 4



상기 식에서, n 은 상기한 바와 같다.

또한, 본 발명에 따르면, 하기 반응식 2에 나타내지는 바와 같이, 금속 치체를 4 관능성인 디비닐 유도체와 반응시켜 1 내지 4개의 금속 치체가 가교결합된 고분자 금속 치체를 제조할 수 있다:

반응식 2



화학적으로 가교결합된 고분자 금속 치체

상기 식에서, A 는 1 내지 4의 정수이고, B 는 병향족 또는 지방족 잔기를 나타내며, M 은 상기한 바와 같다.

본 발명에 따른 단독증합, 공증합, 또는 가교결합된 고분자 금속 치체를 포함하는 고분자 용액을 슬리코트 형성에 따른 단독증합, 공증합, 또는 가교결합된 고분자 금속 치체를 포함하는 고분자 용액을 슬리코트 형성된 고분자 박막은 밝은 녹색빛을 발광하므로, 유기전기발광소자뿐 아니라 형광 컬러 필터, 전자 효과 트랜지스터(field effect transistor), 플라즈마 패널 디스플레이(plasma panel display) 및 전자 발광 디스플레이(field emission display) 등의 발광층에 유용하게 적용될 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

단량체인 BTIPEMA 31.0 mmol 및 2,2'-마조비스이소부티로니트릴 0.3 mmol을 톨루엔 200 ml에 녹이고 약 60°C에서 24시간동안 라디칼 증합하였다. 생성된 반응액의 톨루엔을 회전 증발기로 제거하여 고분자인 P-BTIPEMA를 수득하였다. 수득된 P-BTIPEMA 10 mmol을 클로로포름 100 ml에 녹인 후 수산화리튬 15 mmol을 첨가하고 50°C에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 반응액의 용매를 회전 증발기로 제거하여 녹색 분말의 형태로 육적하는 P-BTIPEMALi를 90%의 수율로 수득하였다.

제조된 녹색 분말의 P-BTHPEMALi를 NMP에 녹이고, 이 고분자 용액에 존재하는 미세불순물을 제거하기 위해 5 마이크론의 테플론 막 필터로 정제하였다. 정제된 고분자 용액을 석영 기판 위에 2,000 및 4,000 rpm/3분의 속도로 스판코팅한 후 80°C에서 1시간동안 건조하여 각각 두께 500 및 200 nm의 고분자 박막을 형성하였다.

도 1은 4,000 rpm/3분의 속도로 코팅한 경우 고분자 박막의 흡수 스펙트럼으로서 3가지의 주요 피크가 200, 300 및 355nm에서 발견되었다. 역치(threshold) 파장은 약 435nm이며, 이 값으로부터 밴드 갭 에너지(Eg)가 2.85 eV임을 알 수 있다.

도 2는 2,000 및 4,000 rpm/3분의 속도로 코팅한 경우 각각의 고분자 박막의 광발광 스펙트럼(여기파장: 355nm)(각각 곡선 (2-1) 및 (2-2))으로서 박막의 두께에 상관없이 최대 파장이 510 nm였으며, 광발광 빛깔은 밝은 녹색이었다.

실시예 2

제조된 녹색 분말의 P-BTHPEMALi를 NMP 대신 쿨로로포를에 녹이는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고분자 박막을 제조하였다. 단, 박막 제조시 스판코팅의 속도를 각각 2,000 및 3,000 rpm/3분으로 하였다.

도 3은 2,000 및 3,000 rpm/3분의 속도로 코팅한 경우 각각의 고분자 박막의 광발광 스펙트럼(여기파장: 355nm)(각각 곡선 (3-2) 및 (3-1))으로서 박막의 두께에 상관없이 최대 파장이 510 nm였으며, 광발광 빛깔은 밝은 녹색이었다.

조명의 효과

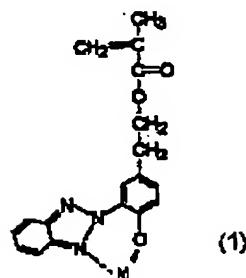
본 발명에 따른 단독증합, 공중합, 또는 가교결합된 금속 칙체는 발광효율이 우수하면서도 안정한 발광을 형성할 수 있어 유기전기발광소자뿐 아니라 형광 컬러 필터, 전개 효과 트랜지스터, 플라즈마 패널 디스플레이 및 전개 발광 디스플레이 등의 발광층에 유용하게 응용될 수 있다.

(5) 청구의 쓰위

청구항 1

하기 일반식 1의 금속 칙체로부터 유도된 반복단위를 포함하는, 단독증합, 공중합 또는 가교결합된 고분자 금속 칙체:

화학식 1



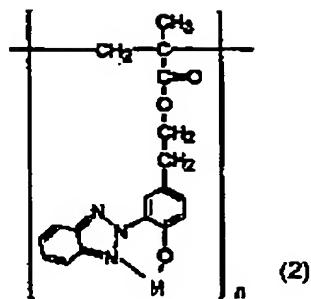
상기 식에서, M은 1가 내지 4가의 금속이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 2의 반복단위를 갖는 단독증합체인 것을 특징으로 하는 고분자 금속 칙체:

화학식 5



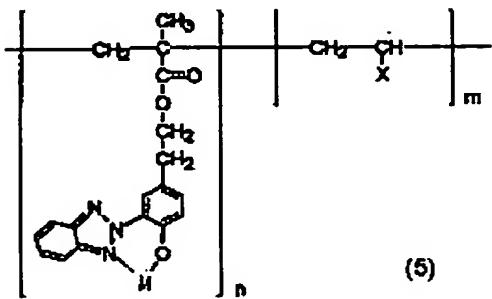
상기 식에서, n 은 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 5의 반복단위를 갖는, 금속 촉체와 비닐계 또는 아크릴계 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 금속 촉체:

화학식 2



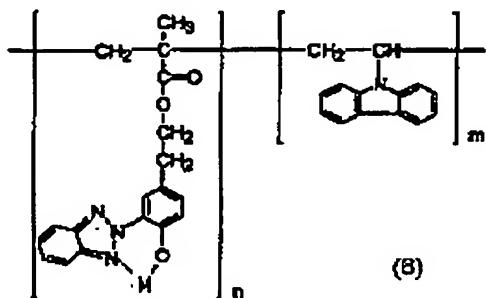
상기 식에서, X 는 방향족 또는 지방족 잔기를 나타내고, m 은 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

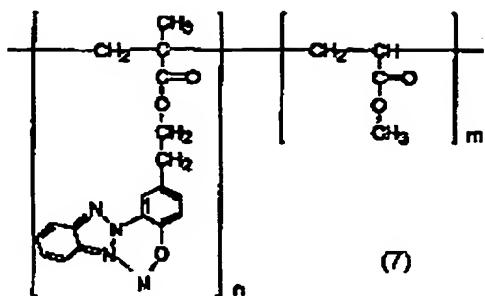
제 3 항에 있어서,

하기 일반식 6 또는 7의 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 금속 촉체:

화학식 3



화학식 4



상기 식에서, n 은 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

청구항 5

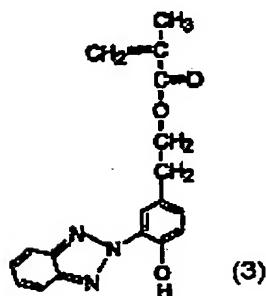
제 1 항에 있어서,

1 내지 4개의 금속 치체와 디비닐 유도체가 가교결합된 것임을 특징으로 하는 고분자 금속 치체.

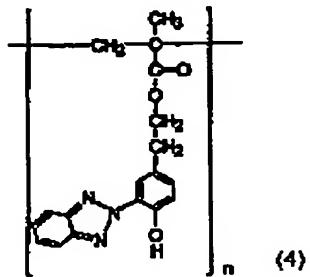
청구항 6

하기 일반식 3의 2-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트(BTHPEMA)를 라디칼 중합하여 하기 일반식 4의 반복단위를 갖는 폴리(2-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트)(P-BTHPEMA)를 제조한 후, 이 P-BTHPEMA를 금속의 수산화를 또는 할로겐화물과 반응시켜 제 2 항에 따른 단독중합체를 제조하는 방법:

화학식 5



화학식 6

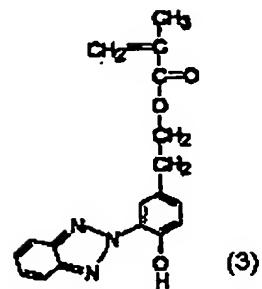


청구항 7

하기 일반식 3의 2-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트(BTHPEMA)와, 라디칼 중합이 가능한 비닐계 또는 아크릴계 단량체의 혼합물을 라디칼 공중합한 후, 생성된 공중합체를 금속

의 수산화물 또는 할로겐화물과 반응시켜 제 3 항에 따른 공중합체를 제조하는 방법:

화학식 6

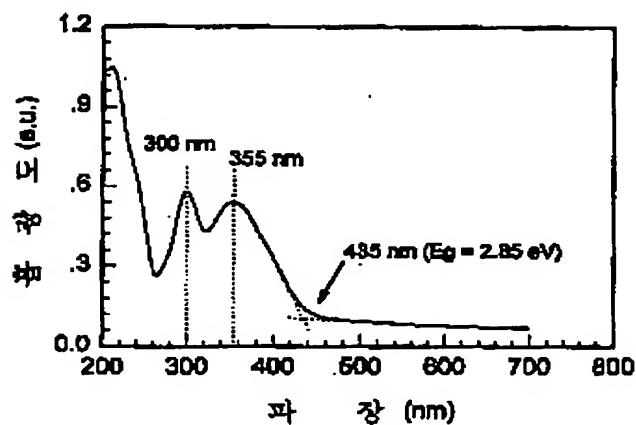


첨구항 8

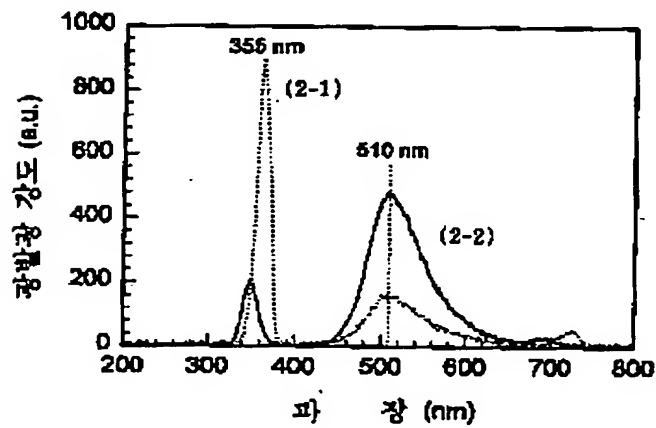
제 1 항에 따른 고분자 금속 치체를 발광층으로 포함하는 유기전기발광소자.

도면

도면1



도면2



도 23

